Beitrag zur Kenntnis der Oxydationserscheinungen bei der Bildung von Sulfiten

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt v. d. philosophischen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

Hermann Stelljes

aus Essen-Ruhr

Promoviert am:

Essen-Ruhr - 1928

Berichterstatter:
Professor Dr. G. Jantsch

Meinen lieben Eltern!

Meinen lieben Eltern!

I. Theoretischer Teil.

Beitrag zur Kenntnis der Oxydationserscheinungen bei der Bildung von Sulfiten.

I. Theoretischer Teil.

Schon lange ist die außerordentlich leichte Oxydierbarkeit der schwefligen Säure und ihrer Salze bekannt. Bereits C. L. Reese [1]) zeigte, daß der Sauerstoff der Luft genügt, die Ueberführung der Sulfite in Sulfat zu bewerkstelligen. Er gab weiter an, daß schwächere Lösungen von wässeriger schwefligen Säure bzw. Sulfiten sich beim Stehen an der Luft rascher oxydierten als konzentriertere Lösungen. Die Oxydation kann nun dadurch beschleunigt werden, daß man den Lösungen Katalysatoren zusetzt. Ueber die kalatytischen Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxydation sind im Laufe der Jahre zahlreiche Arbeiten erschienen. Einige charakteristische Arbeiten seien im Folgenden kurz erwähnt. Zunächst hatte L. Meyer [2]) nachstehende Metallsalze als Oxydationsbeschleuniger erkannt. In folgender Reihenfolge gab er ihre Wirksamkeit als Katalysatoren an: Mangansulfat, Manganchlorür, Kupfersulfat, Chloride und Sulfate von Eisen und Kobalt, Sulfate von Nickel, Zink, Kadmium, Magnesium. Dagegen erwiesen sich Thalliumsulfat, Kaliumsulfat und freie Schwefelsäure als unwirksam.

In einer weiteren Arbeit befaßte sich E. Binnecker [3]) mit der Oxydation der schwefligen Säure. Sein Verfahren bestand darin, schweflige Säure und Sauerstoff zugleich durch die Lösung des zu untersuchenden Katalysators während einer bestimmten Zeit hindurch zu leiten. Die gebildete Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat gewogen. Er fand, ungefähr wie L. Meyer, daß Mangansulfat und Manganchlorür die größten beschleunigenden Effekte hervorbrachten. Sulfate von Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium und Magnesium erwiesen sich in dieser Reihenfolge ebenfalls als wirksam.

Bemerkenswerterweise kann die Oxydation durch negative Katalyse sehr stark verzögert werden. Es liegt nahe, die Wirkung der negativen Katalysatoren so zu deuten, daß sie in einer Lähmung der positiven Katalysatoren besteht. Die ersten Untersuchungen der negativen Katalysatoren hat S. L. Bigelow [4]) durch Messung der verzögernden Wirkungen verschiedener organischer Stoffe bei der Oxydation des Natriumsulfits durch Luftsauerstoff gemacht. Seine Methode bestand darin, daß er durch Lösungen von Natriumsulfit (meist $^1/_{120}$-n) einen raschen Luftstrom leitete und nach bestimmten Zeiten die Abnahme der Sulfitkonzentration jodometrisch untersuchte. Es stellte sich heraus, daß eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu erhalten war und somit seinen Zahlen nur relativer Wert zukommt; denn bei jedem neu in Gebrauch genommenen Wasserballon variierte die Reaktionsgeschwindigkeit in sehr erheblichen Grenzen. Während die Reaktion gewöhnlich so verlief, daß nach 2 Min. bereits die Hälfte des Sulfits oxydiert war, konnte durch Zusatz organischer Stoffe selbst in äußerst geringen Mengen (z. B. $^1/_{100\,000}$-n Mannit genügte) die Oxydation verzögert werden. Wenn die Luft, die durch die Sulfitlösungen geleitet wurde, durch Absorptionsmittel z. B. Natronkalk vorher gereinigt worden war, so beeinflußte sie den Gang der Reaktion in ganz unregelmäßiger Weise. Bigelow gab zur Erklärung an, daß die Luft aus dem Natronkalk irgendwelche flüchtige Bestandteile mitreißt, die die Reaktion verlangsamten. Ungereinigte Luft wirkte gleichmäßig. Bigelow untersuchte mehrere organische Substanzen auf ihre

[1]) Ber. 17, R 588 (1884).
[2]) Ber. 20, 3058 (1887), I. B. 1887, 13.
[3]) Dissertation 1887 Tübingen.
[4]) Z. f. Phys. Chem. 26, 493 (1898).

Wirksamkeit und stellte folgende Reihe auf, in der er sie nach ihrer verzögernden Wirkung ordnete: Benzylalkohol, Secundärbutylalkohol, Allylalkohol, Benzaldehyd, Isobutylalkohol, Normalbutylalkohol, Propylalkohol, Aethylalkohol, Mannit, Anilin, Aethylenglykol, Methylalkohol, Glycerin, Acetaldehyd, Natriumhydroxyd, Terpentinöl, Acethyläther, Benzol, Tertiärbutylalkohol. Dagegen erwiesen sich: Säuren, Natriumsulfat, Essigester und Aceton als unwirksam.

Die Oxydationsgeschwindigkeit stieg mit der Geschwindigkeit des Luftstromes, auch die größte Luftgeschwindigkeit vermochte nicht die Lösung stetig mit Sauerstoff gesättigt zu erhalten. Zu dem gleichen Ergebnis führte eine Messung des Einflusses der Anfangkonzentration des Sulfits auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die verzögernden Stoffe beeinflußten nach seiner Meinung nicht die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, sondern die Geschwindigkeit der Reaktion des Natriumsulfits mit dem gelösten Sauerstoff. Beschleunigende Katalysatoren waren als einziger Zusatz zur Lösung unwirksam, weil die Reaktion zwischen dem gelösten Sauerstoff und dem Sulfit an und für sich zu schnell erfolgt. Nur wenn gleichzeitig ein verzögernder Katalysator zugesetzt wurde, wurde die Geschwindigkeitszunahme meßbar. Eine Beschleunigung der Oxydation bewirkte bei Gegenwart von Mannit die Bernsteinsäure, sowie Kohlensäure und Ozon. Die Verzögerungen ergaben sich hauptsächlich durch Alkohole, Glycerin und Mannit in der vorher erwähnten Reihenfolge.

Eine Erweiterung der Versuche Bigelow's ist die Arbeit von Youngs[5]), die die verzögernde Wirkung der Alkaloide auf die Oxydation von Zinnchlorür und Natriumsulfit untersuchte. Letztere Untersuchung ergab in einzelnen Fällen sehr große Wirksamkeit der zugesetzten Stoffe, trug aber zur Klärung der Erscheinungen nichts bei.

A. Titoff[6]) führte die Arbeit von Bigelow fort. Er untersuchte die Oxydation von Natriumsulfit-Lösungen (meist $^1/_{140}$-n) durch gelösten Sauerstoff bei O^0. Da die Geschwindigkeit der Reaktion enorm von der Reinheit des Wassers abhängig war, wie Bigelow gezeigt hatte, so versuchte Titoff durch sorgfältigste Destillation das Wasser zu reinigen. Durch die Reinigung des Wassers sank die Geschwindigkeit im Laufe der Arbeit um mehr als das Hundertfache. Die Reaktion war nach Titoff bei dem reinsten Wasser noch durch die Gegenwart von minimalen Mengen von Kupfer- und Eisen-Salzen katalytisch beschleunigt. Durch Vergleich der täglich wiederholten Versuchen mit demselben Wasser, das zur Herstellung der Lösungen benutzt worden war, maß er die Wirkung der positiven und negativen Katalysatoren. Die Reaktion war bezüglich des Natriumsulfits von der ersten Ordnung und von der Konzentration des Sauerstoffs in weiten Grenzen unabhängig.

Kupfersulfat wurde als positiver Katalysator von enormer Wirkung erkannt. Ein Mol. in einer Milliarde Liter Wasser erhöhte die Geschwindigkeit auf das 1,3fache. Die Wirkung war der zugesetzten Kupfermenge angenähert proportional; sie war dreißigmal so stark als diejenige des stärksten bisher bekannten Katalysators. Sonst untersuchte Schwermetallsalze (Silbernitrat, Mangansulfat, Kaliumchromat) waren 2 bis 8 000 mal schwächer als Kupfersulfat. Sublimat und Natriumsulfat waren fast wirkungslos. Bei anderen wie Goldchlorid, Eisensulfat, Kaliumplatinchlorid wuchs oder sank die Wirkung mit der Zeit. Natriumhydroxyd verzögerte die Reaktion ($^1/_{100\,000}$-n Na OH auf $^1/_6$ der Geschwindigkeit in reinem Wasser); Kohlensäure beschleunigte. Die Beschleunigung nahm mit der zugesetzten Menge anfangs zu, ging (für $^1/_{400}$ Mol. im Liter) durch ein Maximum und sank dann wieder. Bei Salzsäure traten dieselben Erscheinungen auf, aber in geringerer Konzentration. Das Maximum lag bei einer $^1/_{2000}$-n Lösung. Eine $^1/_{140}$-n Lösung drückte die Oxydation praktisch auf Null herab.

[1]) Journ. Americ. Chem. Society 24, 119 und 450; 24, 297.
[2]) Z. f. phys. Chem. 45, 641 (1903).

Mannit verzögerte die Oxydation stark. Man muß annehmen, daß die Wirksamkeit der negativen Katalyse darin besteht, daß sie positive Katalysatoren zerstören oder binden. Zwischenreaktionen rufen niemals negative Katalyse hervor. Unter diesem Gesichtspunkte stellte Titoff qualitativ, wie zum Teil auch quantitativ seine Versuche dar; er sagte: die Geschwindigkeitskonstante sänke annähernd proportional dem Mannitzusatz. $^1/_{100\,000}$ Mol. im Liter erniedrige die Konstante auf die Hälfte. Um die positive Wirkung des Kupfersulfats aufzuheben, waren bei $5—2\times10—^8$-n Kupfersulfatlösung 1 800 Mol. Mannit pro Kupfersulfat-Mol. nötig. Titoff untersuchte dann noch eine Reihe von Metallsalzen, die teils verlangsamten, teils beschleunigten. Ferner führte er die Wechselwirkungen zwischen positiven und negativen Katalysatoren durch. Er kam zu dem Ergebnis, daß die Werte nicht reproduzierbar wären. Z. B. zeigte sich, daß bei zwei gleich stark beschleunigenden Kupfersulfat- und Salzsäure-Lösungen der gleiche Zusatz von Mannit völlig verschiedene Wirkungen hervorrief; die Wirkung der Salzsäure wurde fast viermal so stark kompensiert als die des Kupfersulfats.

Später arbeitete A. E. Lange[7]) über diese Wirkungen von positiven und negativen Katalysatoren. Er gebrauchte wie seine Vorgänger Eisen- und Kupfersalze als positive Katalysatoren, führte aber als negativen Katalysator reine Saccharose ein. Ein Strom von kohlensäurefreier Luft wurde durch verdünnte schweflige Säure, dann durch die beiden Versuchsflaschen geleitet. In einer der letzteren befand sich frisch bereitete schweflige Säure unter Zusatz von Kupfer- und Eisensalzen. Die zweite Flasche enthielt dieselbe Lösung in gleicher Zusammensetzung, daneben Saccharose bis zu 25% der Lösung. Die Versuche zeigten, daß die Anwesenheit von Saccharose die Bildung der Schwefelsäure auf $^1/_2$, sogar auf $^1/_9$ der durch den positiven Katalysator Kupfer erzeugten Menge herabdrückte. Er folgerte daraus, daß die Art des Katalysators auf den Verlauf der Bildung von Schwefelsäure von Einfluß zu sein scheint, jedoch erst dann, nachdem die Reaktion einige Stunden im Gange ist.

Während die bisherigen Untersuchungen sich mit der Oxydation der schwefligen Säure bezw. der Sulfite bei Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren beschäftegt haben, sollte durch die vorliegende Arbeit Katalysatoren beschäftigt haben, sollte durch die die vorliegende Arbeit die Frage geklärt werden, zu welchem Zeitpunkt überhaupt Oxydation bei der Bildung von Sulfiten eintritt. D. h. es sollte festgestellt werden, ob bei der Einwirkung eines Gemisches von Schwefeldioxyd und Luft auf Calciumhydroxyd bezw. Calciumcarbonat oder von Magnesiumhydroxyd bezw. Magnesiumcarbonat die Menge des neben Sulfit gebildeten Sulfates allmählich ansteigt, oder ob die Sulfatbildung an irgend einer Stelle des Reaktionsverlaufes z. B. Calciumhydroxyd — Calciumsulfit — Calciumbisulfit — Lösung von Calciumbisulfit in schwefliger Säure ein Maximum durchläuft. Wie später im experimentellen Teil näher ausgeführt ist, wurden die Versuche so durchgeführt, daß ein konstanter mit Schwefeldioxyd beladener Luftstrom in alkalische bzw. neutrale Lösungen eingeleitet wurde. Die Versuche wurden mit Aufschlämmungen von Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxyd und Magnesiumcarbonat durchgeführt. Und zwar wurde allen Versuchen eine Konzentration von 10 g Calciumoxyd bzw. Magnesiumoxyd im Liter zu Grunde gelegt. Verwandt wurde stets destilliertes Wasser, das im Stickstoffstrom zur Befreiung der Kohlensäure ausgekocht war.

Die erste Aufgabe war nun festzustellen, von welchen Faktoren überhaupt die Bildung von Sulfat beim Einleiten von mit Luft verdünnten Schwefeldioxydgasen abhängig war. Es wurden Versuche in den verschiedensten Variationen gemacht. Und zwar wurde einmal bei verschiedenen Schwefeldioxydgehalten gearbeitet unter Konstanthaltung der Calciumkon-

[1]) Zsch. dtsch. Zuckind. 555 (1912).

zentration, des Volumens, der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und der Tourenzahl des Rührers. Oder es waren konstant: Schwefeldioxydgehalt, Calciumkonzentration, Volumen und Temperatur, dagegen wurden die Strömungsgeschwindigkeit und die Tourenzahl des Rührers variiert. Folgende Tabelle zeigt die Variationen im einzelnen.

Tabelle 1.

Konstant sind:

Calcium-Concentration und Volumen der Flüssigkeit.

Nr.	Vol.-% SO_2	v. ccm	Temp. R. K.	Touren pro Min.	In 100 ccm sind: $CaSO_4$	$Ca(HSO_3)_2$	H_2SO_3	Atomverh. $Ca:SO_2:SO_3$
1	8,09	209,6	15	900	0,5848	2,7540	0,7551	1 : 2,68 : 0,52
2	8,12	275,1	20	1000	0,6351	2,6284	0,8545	1 : 2,78 : 0,55
3	8,20	348,2	25	1200	0,5688	2,7550	0,7577	1 : 2,67 : 0,51
4	8,50	403,9	28	1500	0,6920	2,5255	0,6757	1 : 2,66 : 0,39
5	12,8	458,8	14	900	0,5773	2,7202	0,4147	1 : 2,37 : 0,31
6	14,0	458,8	14	900	0,6877	2,5800	0,4198	1 : 2,40 : 0,39
7	16,05	458,8	14	900	0,4457	2,9165	0,4858	1 : 2,41 : 0,30
8	16,75	458,8	14	900	0,6410	2,6245	0,8754	1 : 2,83 : 0,36
9	17,20	458,8	14	900	0,5561	2,7152	0,5759	1 : 2,52 : 0,30

v = hindurchgegangenes Gas in ccm.
R.K. = Reaktionskolben.

Stets wurde solange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis eine Klärung der Aufschlämmung des Hydroxydes bzw. des Carbonates eingetreten war, also bis sich alles gebildete Calciumsulfit in Calciumbisulfit umgewandelt hatte. Bei den Versuchen mit Magnesiumhydroxyd trat die Klärung der Lösung schon früher ein, da bekanntlich Magnesiumsulfit in schwefeldioxydhaltigem Wasser leicht löslich ist. Wie die Versuche ergaben, war es vollständig gleichgültig für die Sulfatbildung bei welcher Variation ge-

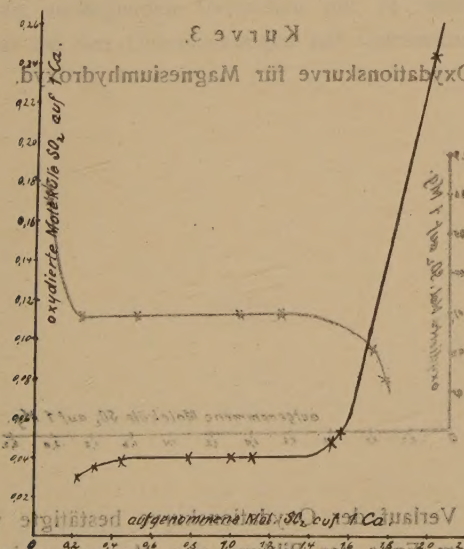
arbeitet wurde. Das Atomverhältnis von Ca bzw. Mg : SO_2 : SO_3 blieb immer konstant. Im Gegensatz zu Bigelow wurde festgestellt, daß die Oxydationsgeschwindigkeit nicht mit der Geschwindigkeit des Luftstromes stieg, denn eine Veränderung der Tourenzahl des Rührers und somit der Veränderung der Verteilung des Gasgemisches in der Aufschlämmung, ob groß oder klein, übte keinen Einfluß auf die Sulfat-Bildung aus.

Nachdem diese Vorfragen gelöst waren, konnte zum eigentlichen Thema übergegangen werden. Zur Beantwortung der Frage, ob die Sulfatbildung kontinuierlich erfolgt, oder ob eine Abhängigkeit der Sulfatbildung von dem aufgenommenen Schwefeldioxyd besteht. Die ersten Versuche wurden in Calciumhydroxyd-Aufschlämmungen durchgeführt. Es wurde gearbeitet unter Konstanthaltung des Schwefeldioxyd-Luftgemisches,, der Calciumkonzentration, des Volumens, der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und der Tourenzahl des Rührers und unter Variation der Einleitungsdauer. Durch Analyse wurde jeweils das Atomverhältnis von Ca : SO_2 : SO_3 festgestellt. Die Zeitversuche ergaben nun, daß die Oxydation bis zu einem gewissen Zeitpunkte konstant blieb, plötzlich aber einen erheblichen Sprung machte. Es zeigte sich, daß dieser Oxydationssprung bei allen weiteren Zeitversuchsreihen, die mit Magnesiumhydroxyd, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat-Aufschlämmungen gemacht wurden, eintrat.

Aus der Berechnung der Atomverhältnisse von Ca bzw. Mg : SO_2 : SO_3, d. h. aufgenommene Moleküle SO_2 auf 1 Ca bzw. 1 Mg und oxydierte Moleküle SO_2 auf 1 Ca bzw. 1 Mg, ergaben sich folgende Oxydationskurven. Als Abszissen sind die aufgenommenen Moleküle SO_2 auf 1 Ca bzw. 1 Mg und als Ordinaten die oxydierten Moleküle SO_2 auf 1 Ca bzw. 1 Mg aufgetragen.

Kurve 1.

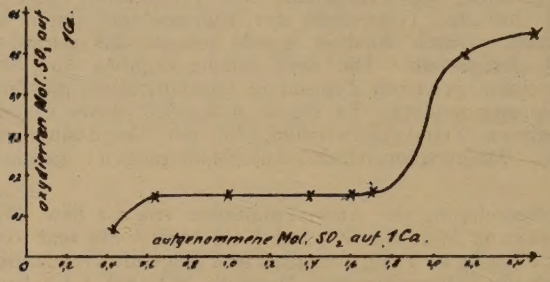
Oxydationskurve für Calciumhydroxyd.



Bis zu einem gewissen Zeitpunkt blieb die Calciumsulfat-Bildung konstant. Plötzlich stieg sie um das Vierfache an. Aus der Berechnung der Atomverhältnisse von Ca : SO_2 : SO_3 sah man, daß der Sprung gegen Ende der Calciumbisulfit-Bildung eintrat.

Kurve 2.

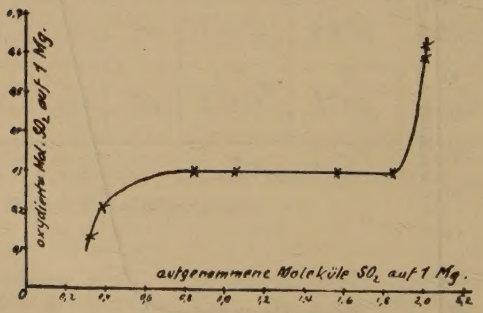
Oxydationskurve für Calciumcarbonat.



Genau wie bei den Untersuchungen mit Calciumhydroxyd trat auch bei den Versuchen mit Calciumcarbonat die Hauptoxydation gegen Ende der Calciumbisulfit-Bildung ein.

Kurve 3.

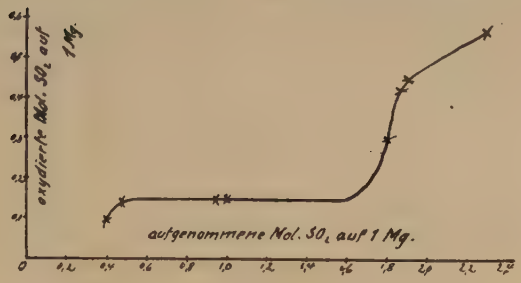
Oxydationskurve für Magnesiumhydroxyd.



Auch dieser Verlauf der Oxydationskurve bestätigte wieder, daß die Hauptoxydation am Ende der Bildung von Magnesiumbisulfit einsetzte.

Kurve 4.

Oxydationskurve für Magnesiumcarbonat.

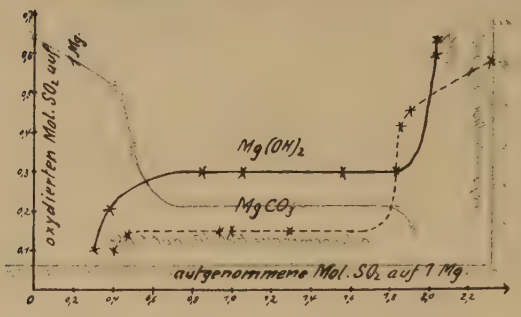


Diese Untersuchungen ergaben ebenfalls wieder, daß die Hauptoxydation gegen Ende der Magnesiumbisulfit-Bildung einsetzte.

Wie erwähnt, wurden unter denselben Bedingungen wie bei den Zeitversuchen mit Calciumhydroxyd und Magnesiumhydroxyd die Versuche mit Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat durchgeführt. Es war hier interessant zu untersuchen, welchen Einfluß die Anwesenheit der Kohlensäure, die neben dem absorbierten Schwefeldioxyd in den Aufschlämmungen vorhanden war, auf die Bildung von Sulfat ausübte. Wie Bigelow und auch Titoff annahmen, daß die Kohlensäure einen beschleunigenden Einfluß auf die Oxydation hätte, wenn auch nur vorübergehend, so konnte dieser Einfluß in vorliegenden Versuchen nur in einem Falle bemerkt werden und zwar bei den Untersuchungen mit Calciumcarbonat-Aufschlämmungen.

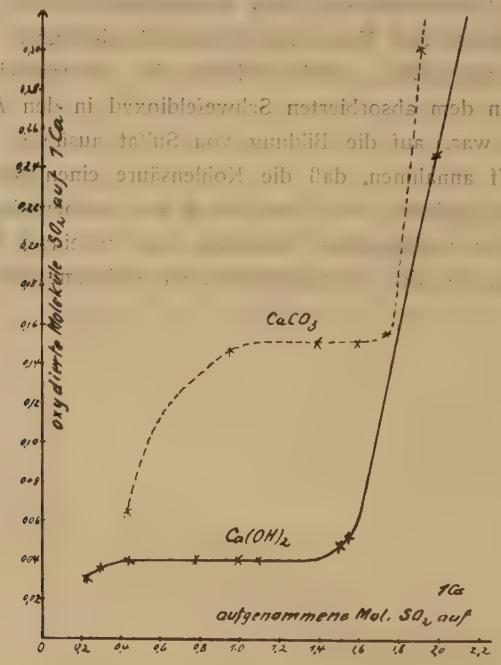
Kurve 6.

Oxydationskurven für $Mg(OH)_2 \rightarrow MgCO_3$.



Kurve 5.

Oxydationskurve für $Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3$.



Da sich, wie gesagt, neben absorbiertem Schwefeldioxyd auch Kohlensäure in der Reaktionsflüssigkeit befand, so konnte man annehmen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentra-

ion abhängig wäre. Als jedoch bei den Untersuchungen mit Magnesiumcarbonat-Aufschlämmungen es sich zeigte, daß die Oxydation der schwefligen Säure geringer war als wie bei den Versuchen mit Magnesiumhydroxyd-Aufschlämmungen, fand sich obige Annahme nicht bestätigt. Ob hier nicht noch sekundäre Einflüsse maßgebend waren, ließ sich vorerst nicht entscheiden und es wird deshalb nötig sein noch weitere Versuchsreihen auch mit anderen Hydroxyden bzw. Carbonaten anzustellen.

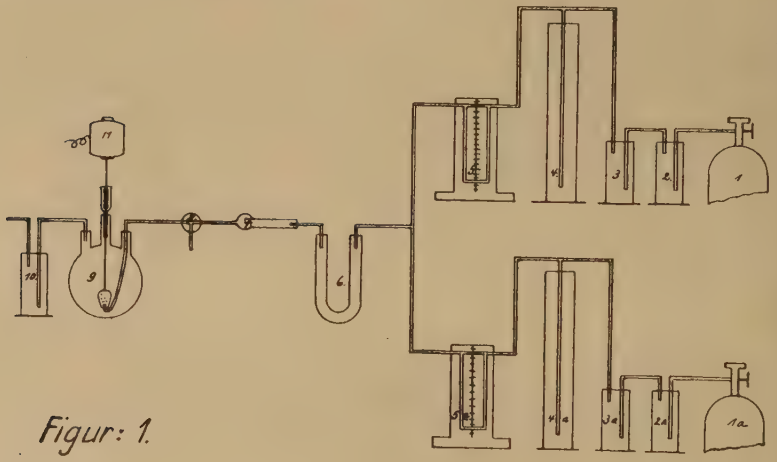
II. Experimenteller Teil

Zur Untersuchung der Qxydationserscheinungen bei der Bildung von Sulfiten wird ein Gasgemisch von Schwefeldioxyd und Luft benötigt. Es stand nun zur Aufgabe dieses Gasgemisch in beliebigen konstanten Vernältnissen mischbar herzustellen. Ferner eine Abnahmestelle zur ständigen Kontrolle des Gasgemisches zu schaffen und schließlich das Gasgemisch in feinster Verteilung in eine Lösung oder Aufschlämmung einzuleiten.

Zur Lösung sollte folgende Apparatur dienen. Fig. 1. Das Mischverhältnis der beiden Gase sollte mit Hilfe der Strömungsgeschwindigkeit jedes Gases bestimmt und die Strömungsgeschwindigkeit selbst durch Differentialmanometer gemessen werden. Beide Gase wurden einer Bombe entnommen.

Die Luft nimmt zunächst ihren Weg zur Absorption, der in ihr enthaltenen Kohlensäure durch Natronlauge und zur Trocknung durch conc. Schwefelsäure. Ferner zur ungefähren Druckregulierung durch eine Mariotte'sche Flasche und schließlich durch das Differentialmanometer, auf dem man dann nach vorheriger Eichung jede Strömungsgeschwindigkeit ablesen kann. Als Manometerflüssigkeit dient conc. Schwefelsäure.

Den selben Lauf sollte das Schwefeldioxyd nehmen. Jedoch bot sich eine große Schwierigkeit. Es konnte keine Absperrflüssigkeit gefunden werden, die Schwefeldioxyd nicht aufnahm. Es wurden die verschiedensten Kohlenwasserstoffe, organische Säuren, Ketone, wie auch anorganisch gesättigte Lösungen versucht.



Figur: 1.

1. Bombe mit Luft.
2. Waschfl. mit conc. H_2SO_4.
3. „ „ NaOH
4. Druckregler m conc. H_2SO_4.
5. Differentialmanometer.
6. Mischrohr mit Glaswolle.
7. Trockenrohr mit $CaCl_2$.
8. Dreiweghahn.
9. Reaktionsgefäß.
10. Waschflasch mit NaOH.
11. Rührer mit Motorantrieb.

1a—5a: siehe Beschreibung.

Versucht wurden:

Benzol Ligroin Petroleum Paraffinöl	Toluol m-Xylol	Tetralin Dekalin
Tetrachlorkohlenstoff Chlorbenzol		Ameisensäure Essigsäure Olivenöl

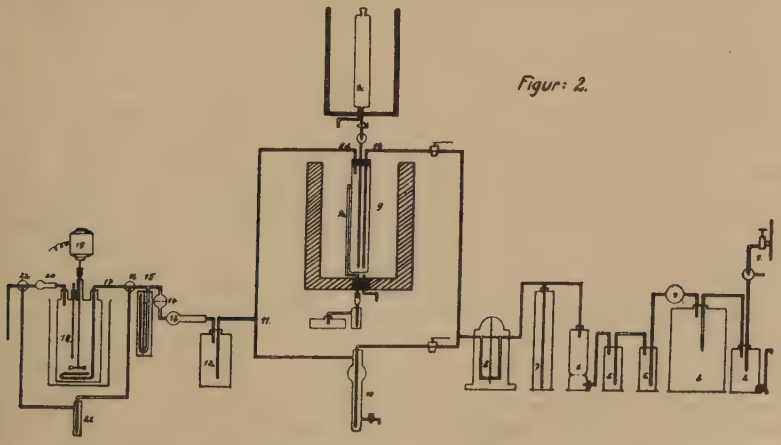
Gesättigte Lösungen von:

Natriumchlorid Calciumchlorid	Natriumbisulfit Natriumbisulfat Natriumsulfat

Aber alle lösten mehr oder weniger Schwefeldioxyd auf, sodaß sie als Absperrflüssigkeiten nicht in Frage kamen. Quecksilber konnte wegen seines hohen spezifischen Gewichtes nicht benutzt werden. Ebenso mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösungen, wegen der hohen Abhängigkeit der Löslichkeit des Schwefeldioxyds von der Temperatur.

Die von G. Hüttig[1]) beschriebene Anordnung zur Herstellung eines Luft-SO_2-Stromes mit konstantem SO_2-Gehalt erwies sich für unsere Versuchsanordnungen als nicht zweckmäßig.

Aus diesem Grunde wird die Apparatur umgebaut. Eine schematische Darstellung zeigt Fig. 2. Durch eine Wasserstrahlpumpe (1) wird die Zimmerluft eingesaugt und zwar wird sie in einer Gebläseflasche (2), die mit einem Ueberlaufrohr versehen ist, um einen möglichst gleichmäßigen Druck zu erzielen, komprimiert. Sie strömt dann in ein 10 Liter fassendes Druckausgleichgefäß (3). Das bis zur Mitte der Flasche hinunter reichende Glasrohr ist am Ende in eine Spitze ausgezogen und das Ableitungsrohr ist mit einem kleinen Stück Kapillarrohr versehen. Diese Anordnung hat den Zweck vom Gebläse kommende Druckstöße abzudämpfen, denn die enge Oeffnung des Zuleitungsrohres läßt größere



Figur: 2.

[1]) Z. f. anorg. Chem. 30, 761, (1926).

Luftmengen in der Zeiteinheit nicht durch. Ebenso vermeidet die Kapillare im Ableitungsrohr ein zu schnelles Ausströmen. Ein plötzlicher Ueberdruck des Gebläses wird sich daher in der Hauptsache durch das Ueberlaufrohr des Gebläses ausgleichen. Die kleine Menge Luft, die zuviel in die große Flasche eintritt,, wird auf ein so großes Volumen verteilt, daß eine Drucksteigerung vermieden wird. Auf diese Weise ist ein gleichmäßiger Luftstrom geschaffen worden. — Der aus dem Ausgleichgefäß austretende Luftstrom wird zunächst durch Glaswolle (4) gereinigt, von der Feuchtigkeit durch zwei Waschflaschen (5) mit conc. Schwefelsäure befreit und zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure durch Natronkalk (6) geschickt. Die Luft setzt dann ihren Weg durch eine umgekehrte Mariotte'sche Flasche (7) fort, die zur ungefähren Druckregulierung dient, um schließlich das Differentialmanometer zu passieren. Von da aus tritt eine Teilung des Luftstromes ein. Einerseits geht er durch einen Sättiger (9), der mit einer mit Schwefeldioxyd gesättigten conc. Schwefelsäure beschickt wird. Andererseits durch eine Waschflasche (10) mit conc. Schwefelsäure gleichen Druckwiderstandes wie der Sättiger. Folgende Konstruktion des Sättigers hat sich als brauchbar erwiesen. Ein weites (6 cm ⌀) mit einem Ueberlaufrohr (9a) versehenes Glasrohr wird mit einem dreimal durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch das eine Loch wird ein bis zum Boden reichendes Einleitungrohr (9b), durch das zweite ein Tropftrichter (9c), ebenfalls bis zum Boden gehend und durch das dritte ein Ableitungsrohr (9d) eingeführt. Das ganze Gefäß ist zur besseren Durchmischung der Luft mit der mit Schwefeldioxyd gesättigten Schwefsäure mit Glasscherben angefüllt. Glasperlen erwiesen sich als unbrauchbar, da sie zu leicht sind und häufig das Ueberlaufrohr des Sättigers verschließen. Der Luftstrom tritt also durch das Einleitungsrohr (9b) ein und perlt durch die mit Schwefeldioxyd gesättigten Schwefelsäure hindurch. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur beläd sich der Luftstrom konstant mit dem Schwefeldioxyd im Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit. Die mit Schwefeldioxyd gesättigte Schwefelsäure tropft aus dem Tropftrichter (9c) herab und fließt kontinuierlich durch das Ueberlaufgefäß (9a) wieder ab. Die Temperatur wird dadurch, daß der Tropftrichter wie auch der Sättiger in Eis genackt sind, konstant gehalten. Als Isolationsschicht zwischen äußerer Atmosphäre und Eis wird Kieselgur benutzt. Durch Feinstellhähne, die vor dem Sättiger (9) einerseits und dem Druckausgleichgefäß (10) andererseits angebracht sind, kann der Luftstrom entsprechend geregelt und dadurch die Beladung desselben in bestimmten Verhältnissen eingestellt werden. Sehr wichtig ist, daß die Gase in einer Mischdüse (11) (nach Fischer-Berl) wieder vereinigt werden. Die Mischdüse (11) ist so angeordnet, daß der Gasstrom mit der größeren Geschwindigkeit durch die zu einer Spitze ausgezogenen Röhre strömt und injektorartig den zweiten Strom ansaugt. Auf diese Weise wird stets eine genügende Durchmischung der Gase erzielt. Das Schwefeldioxyd-Luftgemisch tritt dann zur besseren Homogenisierung durch ein Mischgefäß (12), das mit Glaswolle angefüllt ist. Zur Vermeidung irgend welcher Feuchtigkeit ist noch ein Rohr (13) mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd vorgeschaltet. Nachdem das Gasgemisch nochmals ein Gasfilter (14) (Modell Schott) passiert hat, tritt es in das Absorptionsgefäß (18) ein. Das Gasfilter wird deshalb eingeschaltet, um irgendwelche mitgerissene Schwefelsäuredämpfe fernzuhalten. Im Reaktionsgefäß (18) wird das Gasgemisch so in die Lösung oder Aufschlämmung eingeleitet, daß es aus einem Einleitungsrohr (17), das am Boden des Reaktionsgefäßes zu einem Kreis gebogen und der Ring mit vielen kleinen Löchern verschiedener Größe versehen ist, ausströmt. Zur allerfeinsten Verteilung des Gasgemisches in der Lösung wird ein Flügelrührer (19) benutzt. Als Rührantrieb dient ein elektrischer Motor, der es gestattet

durch einen Vorschaltwiderstand jede gewünschte Tourenzahl des Rührers einzustellen.

Um nun noch eine Abnahmestelle zur ständigen Gaskontrolle zu schaffen, wird links (16) und rechts (22) vom Reaktionskolben (18) je ein Dreiweghahn eingeschaltet. Der dritte Schenkel der Hähne vereinigt sich hinter dem Kolben in einer Ausgleichflasche (21), die den Zweck hat, bei der Umleitung des Gasstromes durch ihre Flüssigkeit dem Gasstrom den gleichen Widerstand entgegenzusetzen, wie ihn der Kolbeninhalt bei direkter Durchleitung bietet. Als Ausgleichflüssigkeit wird in unserem Falle Quecksilber genommen. Zur Einstellung des Druckausgleichgefäßes wird ein gewöhnliches Manometer (15) vorgeschaltet. Das Reaktionsgefäß (18) befindet sich, um konstante Temperatur zu haben, in einem Thermostaten mit fließendem Wasser.

Zur Sättigung des Luftstromes mit Schwefeldioxyd erwies sich mit Schwefeldioxyd gesättigte conc. Schwefelsäure als geeignet, da sie viel Schwefeldioxyd aufnimmt (bei O^0=23%, Lunge) und vor allem hier die Abhängigkeit der Löslichkeit des Schwefeldioxyds von der Temperatur gegenüber anderen Lösungsmitteln gering ist. Einige Blindversuche bestätigen ferner, daß keine Schwefelsäuredämpfe mitgerissen werden. Die Blindversuche sind so durchgeführt worden, daß man mehrere Stunden lang bei den verschiedensten Strömungsgeschwindigkeiten einen Luftstrom durch die Apparatur strömen ließ. Im Reaktionsgefäß befand sich Bariumchlorid. Dadurch daß keine Trübung eintrat, war man gewiß, daß keine Schwefelsäuredämpfe mitgerissen wurden.

Um die Strömungsgeschwindigkeit für jeden gewünschten Druck festzustellen, ist eine Eichung des Differentialmanometers erforderlich. Die Eichung wurde mit Luft vorgenommen. Dabei wurde der Einfluß der verschiedenen Dichten von Luft und Schwefeldioxyd-Luftgemischen als so klein vorausgesetzt, daß er vernachlässigt werden konnte. Die Eichung wurde so durchgeführt, daß bei konstanter Tourenzahl die Zeit gemessen und der Druck im Differentialmanometer notiert wurden bis 3 Liter Gas durch eine Gasuhr hindurchgeströmt waren. Es wurden auch der Einfluß der Flüssigkeitshöhe und der Tourenzahl des Rührers im Reaktionsgefäß studiert.

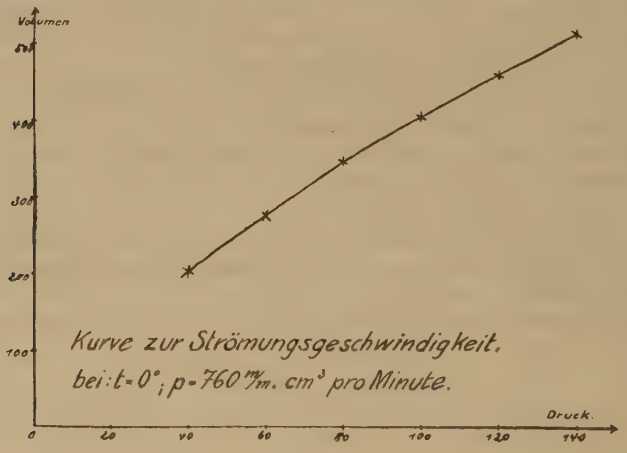
Temp. to	B.St. mm	Im Reakt.-Kolb. Touren pro Min.	Im Reakt.-Kolb. Inhalt ccm H_2O	v Liter	p mm	t Min.
11,0	755.80	900	500	3	40	13'41"
"	"	"	"	"	60	10 30"
"	"	"	"	"	80	8'13"
"	"	"	"	"	100	7' 6"
"	"	"	"	"	120	6'15"
"	"	"	"	"	140	5'35"
"	"	1500	"	"	120	6'14,5"
"	"	900	600	"	120	6 14"
"	"	"	700	"	"	6'15"
"	"	"	800	"	"	6'14,5"

v = hindurchgegangenes Volumen-Gas
p = der Druck am Differentialmanometer

Auf 1 Minute umgerechnet:

t min.	p mm	v ccm	v in ccm red. auf 760 mm Hg u. t = O°
1	40	219,3	209,64
1	60	285,7	273,13
1	80	363,0	348,90
1	100	422,5	403,93
1	120	480,0	458,86
1	140	537,6	513,96

Trägt man die Drucke als Abszissen und die Volumina als Ordinaten in ein Koordinatensystem ein, so kann man die Volumina für jeden gewünschten Druck ablesen. Siehe beiliegende Eichkurve.



Versuchsdurchführung.

Alle Versuche wurden in Aufschlämmungen von Calciumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat durchgeführt und zwar wurde allen Versuchen eine Konzentration von 10 g Calciumoxyd bzw. Magnesiumoxyd im Liter zu Grunde gelegt. Das Flüssigkeitsvolumen war stets 500 ccm. Verwandt wurde destilliertes im Stickstoffstrom ausgekochtes Wasser, also kohlendioxydfrei. Der Reaktionskolben wurde bei allen Zeitversuchen auf konstante Temperatur gehalten. Das wurde dadurch erzielt, daß der Kolben in einem Thermostaten mit fließendem Wasser gesetzt wurde. Die jeweiligen Drucke am Differentialmanometer und somit die Strömungsgeschwindigkeit blieben konstant. Das Gasgemisch wurde in allen Fällen von 5 Min. zu 5 Min. durch Analyse kontrolliert. Ebenso wurde die Tourenzahl des Rührers, also die Verteilung des Gasgemisches in den Aufschlämmungen konstant eingestellt.

1. Kontrolle des Gasgemisches.

Das Gasgemisch wurde wie erwähnt bei allen Versuchen ständig kontrolliert. Und zwar wurde ein Teil des Gasgemisches in eine Meßbürette mit Niveaugefäß nach Hempel gebracht. Als Absperrflüssigkeit diente Quecksilber. Das Gasgemisch wurde dann in eine Hempel-Pipette, die mit Jodlösung angefüllt war, eingeleitet, wobei sich das Schwefeldioxyd absorbierte. Aus der Differenz vor und nach der Absorption war dann leicht der Prozentgehalt an Schwefeldioxyd zu berechnen.

2. Analysenmethode.

Die Versuche wurden zunächst bis zum Verschwinden des Sulfitniederschlages durchgeführt. Ein bestimmter Teil der Reaktionsflüssigkeit wurde in einen Meßkolben gebracht, mit destilliertem Wasser angefüllt und zur Analyse verwandt. In dieser Lösung wurden bestimmt:

a) der SO_2-Schwefel
b) der Gesamtschwefel
c_1) das Calcium bzw.
c_2) das Magnesium.

a) Bestimmung des SO_2-Schwefels.

Zur Bestimmung des SO_2-Schwefels wurde die schweflige Säure durch Jod zu Schwefelsäure oxydiert. Es wurde also eine bestimmte Menge Jodlösung mit der verdünnten Reaktionsflüssigkeit titriert. Die Oxydation der schwefligen Säure vollzieht sich dann nur quantitativ, wenn man die Säure zur Jodlösung fließen läßt. Das Schwefeldioxyd wird dann daraus berechnet und aus dem gefundenen Schwefeldioxyd den in ihr enthaltenen Schwefel.

b) Bestimmung des Gesamtschwefels.

Zur Bestimmung der Gesamtschwefelmenge wurde ein bestimmter Teil der verdünnten Reaktionsflüssigkeit in Natronlauge gegeben, um ein Entweichen von Schwefeldioxyd unmöglich zu machen und mit Bromwasser oxydiert. Nach erfolgter Oxydation wurde angesäuert, das Brom verkocht und der Schwefel mit Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt und bestimmt.

c_1) Bestimmung des Calciums.

Das Calcium wurde als Oxalat gefällt und die Oxalsäure im ausgewaschenen Niederschlag mit eingestellter Kaliumpermanganat-Lösung titriert.

c_2) Bestimmung des Magnesiums.

Das Magnesium wurde als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Bei den Zeitversuchen mußte die Analysenmethode geändert werden. Da es sich um Aufschlämmungen handelt, so war es unmöglich ein Absetzen des Niederschlages zu vermeiden und folgedessen unmöglich gleichmäßige Mengen abzupipettieren. Wie Kontrollversuche bestätigt haben, wurde eine Gleichmäßigkeit erzielt, wenn man unter Turbinieren einen bestimmten Teil der Reaktionsflüssigkeit herausnahm. Diese abpipettierte Menge wurde dann in einen Meßkolben mit angesäuerter Jodlösung im Ueberschuß einfließen lassen. Dieses hatte den Zweck, daß sich die Aufschlämmung löste und alles Schwefeldioxyd sofort oxydiert wurde. Das überschüssige Jod wurde in einem Teilvolumen mit Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert.

Der Gesamtschwefel wurde dann so bestimmt, daß ein anderer Teil der mit Jod versetzten Reaktionsflüssigkeit mit Bariumchlorid versetzt und wie vorher bestimmt wurde.

Die Calcium- bzw. Magnesium-Bestimmungen wurden wie oben analysiert.

3. Analysenberechnung.

Der SO_2-Schwefel und der Gesamtschwefel wurden durch Analyse ermittelt. Aus der Differenz von Gesamtschwefel minus SO_2-Schwefel ergibt sich der SO_3-Schwefel. Es wird dann festgestellt wieviel Calzium dem SO_3-Schwefel entsprechen; daraus erhält man dann den Wert für das Calciumsulfat. Aus der Differenz von Gesamtcalcium minus SO_3-Calcium ersieht man das Restcalcium, das als Calciumhydroxyd bzw. Calciumcarbonat, oder als Calciumsulfit bzw. als Calciumbisulfit gebunden sein kann. Wie sich das Calcium auf die einzelnen Verbindungen verteilt, ergibt sich, wenn man das Atomverhältnis vom Restcalcium zum Schwefeldioxyd berechnet.

Die freie schweflige Säure, die bei vollständigen Umsetzungen, also bei der Lösung des Sulfitniederschlages, vorhanden ist, ermittelt man aus der Differenz von SO_2-Schwefel minus Bisulfit-Schwefel.

A. Versuche mit Calciumhydroxyd.

Festzustellen ist nun, von welchen Faktoren die Bildung von Calciumsulfat beim Einleiten von mit Luft verdünnten Schwefeldioxydgasen abhängig ist. Als Versuchsflüssigkeit wird zunächst eine Calciumhydroxyd-Aufschlämmung benutzt. In dieser Aufschlämmung sind Versuche mit den verschiedensten Variationen gemacht worden. Zuerst wird bei verschiedenen Schwefeldioxyd-Gehalten gearbeitet unter Konstanthaltung der Calcium-Concentration, des Volumens, der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und der Tourenzahl des Rührers. Bei allen Versuchen ist so lange Schwefeldioxyd eingeleitet worden, bis sich alles gebildete Calciumsulfit in Calciumbisulfit umgewandelt hat; mit anderen Worten bis zum Verschwinden des Sulfitniederschlages. Aus folgender Zusammenstellung der gefundenen Werte ist zu erkennen, daß es vollständig gleichgültig ist für die Bildung von Calciumsulfat bei welcher Schwefeldioxyd-Concentration man arbeitet. Ebenso bleibt das Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3$ konstant, wenn man die anderen Faktoren ändert. Besonders hervorzuheben ist, daß selbst die Veränderung der Tourenzahl des Rührers und somit der Veränderung der Verteilung des Gasgemisches in der Aufschlämmung, ob groß oder klein, keinen Einfluß auf die Bildung von Calciumsulfat ausübt.

Das benutzte Calciumoxyd wurde von E. Merck, Darmstadt bezogen. Um gewiß zu sein, daß kein Calciumcarbonat zugegen war, wurde jeweils ein entsprechender Teil konstant geglüht und durch Analyse auf seine Reinheit hin geprüft.

Tabelle 1.

Konstant sind:

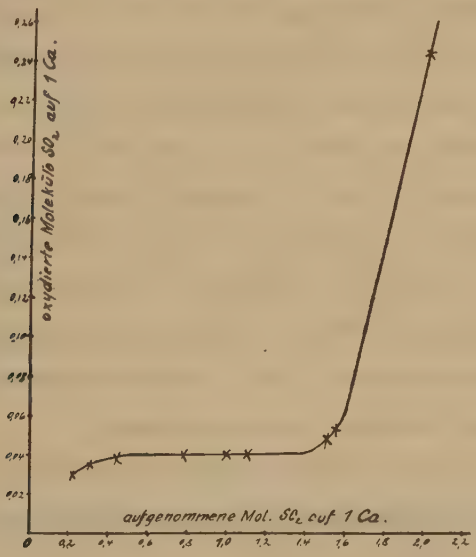
Calcium-Concentration und Volumen der Flüssigkeit.

Nr.	Vol.% SO_2	v ccm	Temp. R.K.	Touren pro Minute	In 100 ccm sind:			Atomverh.
					$CaSO_4$	$Ca(HSO_3)_2$	H_2SO_3	Ca:SO_2:SO_3
1	8,09	209,6	15	900	0,5848	2,7340	0,7551	1 : 2,68 : 0,32
2	8,12	273,1	20	1000	0,6351	2,6284	0,8345	1 : 2,78 : 0,35
3	8,20	348,9	25	1200	0,5688	2,7550	0,7577	1 : 2,67 : 0,31

Nr.	Vol.% SO_2	v ccm	Temp. R.K.	Touren pro Minute	In 100 ccm sind:			Atomverh.
					$CaSO_4$	$Ca(HSO_3)_2$	H_2SO_3	$Ca:SO_2:SO_3$
4	8,50	403,9	28	1300	0,6920	2,5255	0,6757	1 : 2,66 : 0,39
5	12,8	458,8	14	900	0,5773	2,7202	0,4147	1 : 2,37 : 0,31
6	14,0	458,8	14	900	0,6877	2,5800	0,4198	1 : 2,40 : 0,39
7	16,05	458,8	14	900	0,4457	2,9165	0,4838	1 : 2,41 : 0,50
8	16,75	458,8	14	900	0,6410	2,6243	0,8754	1 : 2,83 : 0,56
9	17,20	458,8	14	900	0,5571	2,7152	0,5759	1 : 2,52 : 0,50

v = hindurchgegavgenes Gas in ccm
R.K. = Reaktionskolben

Der weitere Schritt ist, zu untersuchen, wann die Calciumsulfat-Bildung eintritt. Zu diesem Zwecke wird folgende Versuchsanordnung getroffen. Es wird bei Konstanthaltung der anderen Faktoren wie bei der ersten Versuchsanordnung gearbeitet. Dagegen wird die Einleitungsdauer des Schwefeldioxyd-Luftgemisches in der Calciumhydroxyd-Aufschlämmung variiert und jeweils durch Analyse in der Reaktionsflüssigkeit das Verhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3$ festgestellt. Nachfolgende Zusammenstellung der Zeitversuche gibt ein Bild über den Verlauf der Calciumsulfat-Bildung. Bis zu einem gewissen Zeitpunkt, in unserem Falle 45 Minuten, bleibt die Calciumsulfat-Bildung konstant. Plötzlich bei 50 Minuten steigt sie um das Vierfache an. Berechnet man die Atomverhältnisse von $Ca : SO_2 : SO_3$, d. h. aufgenommene Moleküle SO_2 und oxydierte Moleküle SO_3 bezogen auf 1 Ca, so sieht man, daß der Sprung gegen Ende der Calciumbisulfit-Bildung



eintritt. Beiliegende Tabelle und Kurve geben ein klares Bild über den Verlauf der Oxydation. In ein Koordinatensystem sind die aufgenommenen Moleküle SO_2 auf 1 Ca als Abszissen und die oxydierten Moleküle SO_2 auf 1 Ca als Ordinaten aufgetragen.

Tabelle 2.

Zeitversuche mit Calciumoxyd.

Nr.	Zeit Min.	Vol. % SO_2	In 100 ccm sind g; $Ca(OH)_2$	$CaSO_3$	$CaSO_4$	$Ca(SO_3H)_2$	H_2SO_3	Atomverh. $Ca:SO_2:SO_3$
1	5	14,00	1,0140	0,4308	0,0573	—	—	1 : 0,21 : 0,03
2	10	14,00	0,7302	0,8804	0,0768	—	—	1 : 0,42 : 0,033
3	20	13,00	0,3188	1,5300	0,0904	—	—	1 : 0.75 : 0,04
4	25	13,60	0,0725	1,9300	0,0933	—	—	1 : 0,94 : 0,04
5	30	14,50	—	1,6925	0,0807	0,6253	—	1 : 1,18 : 0,04
6	40	14,00	—	1,0344	0,1121	1,6756	—	1 : 1,94 : 0,049
7	50	13,60	—	—	0,4712	2,8873	0,0427	1 : 2,03 : 0,24
Tab. 1:	57,5	14,00	—	—	0,6877	2,5790	0,4200	1 : 2,4 : 0,39

B. Zeitversuche mit Calciumcarbonat.

Unter denselben Bedingungen wie bei den Zeitversuchen mit Calciumoxyd wurden die Versuche mit Calciumcarbonat durchgeführt. Aus nachfolgender Zusammenstellung der Zeitversuche ist ersichtlich, daß die Oxydation von Beginn an größer ist. d. h. daß sich von vorne herein mehr Calciumsulfat bildet als beim Calciumoxyd. Jedoch tritt die Hauptbildung von Calciumsulfat genau gegen Ende der Calciumbisulfit-Bildung ein, wie bei den Versuchen mit Calciumoxyd. — Daß sich gleich von Anfang an mehr Calciumsulfat bildet, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Wasserstoffionenconcentration in der Calciumcarbonataufschlämmung größer ist. Denn gemäß folgender Reaktionsgleichung:

$$Ca\ CO_3 + H_2O + SO_2 = CaSO_3 + H_2CO_3$$

Haben wir in der Reaktionsflüssigkeit neben dem sofort absorbierten Schwefeldioxyd auch Kohlensäure.

Tragen wir wieder in ein Koordinatensystem die aufgenommenen Moleküle SO_2 auf 1 Ca als Abszissen und die oxydierten Moleküle SO_2 auf 1 Ca als Ordinaten, so sehen wir, daß die Kurve im Vergleich zu der Calciumoxyd-Kurve höher liegt, daß aber die Hauptoxydation wieder gegen Ende der Calciumbisulfit-Bildung eintritt.

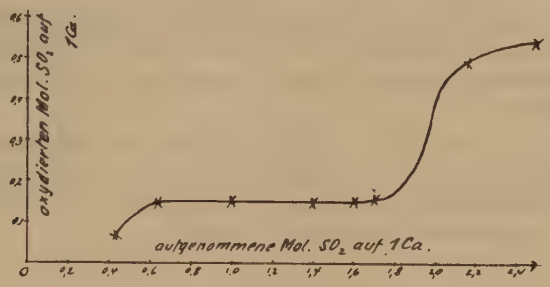


Tabelle 3.

Zeitversuche mit Calciumcarbonat.

Nr.	Zeit Min.	Vol.% SO_2	In 100 ccm sind g:					Atomverh. $Ca:SO_2:SO_3$
			$CaCO_3$	$CaSO_3$	$CaSO_4$	$Ca(SO_3H)_2$	H_2SO_3	
1	10	15,0	0,980	0,775	0,142	—	—	1 : 0,40 : 0,064
2	20	14,7	0,081	1,682	0,350	—	—	1 : 0,94 : 0,17
3	30	13,6	–	1,047	0,300	1,277	—	1 : 1,42 : 0,15
4	40	13,1	—	0,963	0,352	1,782	—	1 : 1,46 : 0,17
5	45	14,0	—	0,611	0,339	1,997	—	1 : 1,66 : 0,17
6	48	15,1	—	—	0,688	2,510	0,031	1 : 2,06 : 0,41

C. Zeitversuche mit Magnesiumoxyd.

Wie bei den Zeitversuchen mit Calciumhydroxyd und Calciumcarbonat wurden unter denselben Versuchsbedingungen die Untersuchungen mit Magnesiumoxyd-Aufschlämmungen durchgeführt. Das Magnesiumoxyd

wurde von E. Merck bezogen. Zur Prüfung der Reinheit ist es stets konstant geglüht und nachher analysiert worden. Nachfolgende Zusammenstellung der Zeitversuche gibt ein Bild von dem Verlauf der Oxydation. Genau wie bei den vorherigen Versuchen tritt die Hauptoxydation wieder gegen Ende der Bildung von Magnesiumbisulfit ein.

Da im Gegensatz zum Calciumhydroxyd Magnesiumhydroxyd eine viel geringere Löslichkeit zeigt, so ist die Umsetzungsdauer mit dem Schwefeldioxyd bedeutend größer.

Zu erwähnen ist noch, daß das Magnesiumsulfit in Schwefeldioxydhaltigem Wasser leicht löslich ist. Es setzte daher eine Klärung der Aufschlämmung früher ein, als bei den Versuchen mit Calciumhydroxyd bzw. Calciumcarbonat.

Trägt man wieder in ein Koordinatensystem die aufgenommenen Moleküle SO_2 auf 1 Mg als Abszissen und die oxydierten Moleküle SO_2 auf 1 Mg als Ordinaten, so sieht man, daß der Knick der Kurve wieder am Ende der Magnesiumbisulfit-Bildung einsetzt.

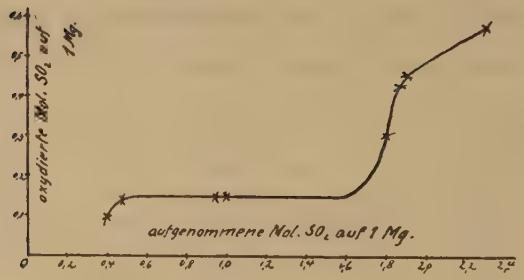


Tabelle 4.
Zeitversuche mit Magnesiumhydroxyd.

Nr.	Zeit Min.	Vol.% SO_2	In 100 ccm sind g:					Atomverh. Mg:SO_2:SO_3
			$Mg(OH)_2$	$MgSO_3$	$MgSO_4$	$Mg(HSO_3)_2$	H_2SO_3	
1	10	13,23	0,8419	0,8929	0,2365	—	—	1 : 0,36 : 0,09
2	20	12,60	0,8059	0,7116	0,5014	—	—	1 : 0,33 : 0,20
3	30	12,82	0,2468	1,544	0,9786	—	—	1 : 0,78 : 0,30
4	40	13,25	—	1,674	0,3119	0,6571	—	1 : 1,18 : 0,26
5	50	13,62	—	0,8628	0,7170	1,963	—	1 : 1,56 : 0,32
7	60	13,47	—	—	1,078	2,891	0,1075	1 : 2,08 : 0,59

D. Zeitversuche mit Magnesiumcarbonat.

Die Zeitversuche mit Magnesiumcarbonat-Aufschlämmungen wurden unter analogen Bedingungen wie bei den vorherigen Untersuchungen durchgeführt. Die Oxydationskurve liegt im Vergleich mit der von Magnesiumhydroxyd-Oxydationskurve tiefer, es ist also eine geringere Oxydation vorhanden. Die Hauptoxydation tritt aber wie vorher am Ende der Magnesiumbisulfit-Bildung ein.

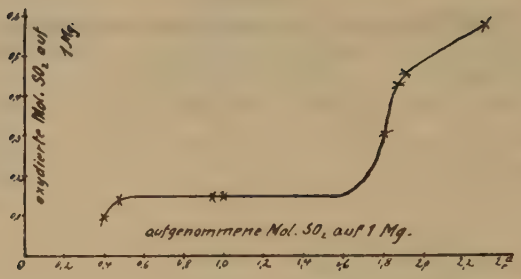
Das Magnesiumcarbonat wurde von C. F. Kahlbaum bezogen und vor allen Versuchen durch Analyse auf seine Zusammensetzung hin kontrolliert.

Die Annahme, daß die Anwesenheit der Kohlensäure eine größere Oxydation bedinge, hat sich im System Magnesiumhydroxyd=Magnesiumcarbonat nicht bestätigt. Ein abschließendes Urteil über diese Erscheinung kann in Anbetracht der vorliegenden zwei Fälle nicht gegeben werden.

Vergleicht man den Verlauf der beiden Oxydationskurven Calciumcarbonat=Magnesiumcarbonat miteinander, so sieht man, daß sie nahezu denselben Verlauf nehmen.

Tabelle 5
Zeitversuche mit Magnesiumcarbonat.

Nr.	Zeit	Vol.% SO_2	In 100 ccm sind enthalten g:					Atomverh. Mg:SO_2:SO_3
			$MgCO_3$	$MgSO_3$	$MgSO_4$	$Mg(HSO_3)_2$	H_2SO_3	
1	20	13,20	1,107	0,9713	0,2755	—	—	1:0,41:0,10
2	30	13,50	0,0878	2,098	0,4370	—	—	1:0,95:0,17
3	40	13,06	—	1,490	0,4167	1,311	—	1:1,31:0,16
4	50	13,58	—	0 3048	0,8934	2,667	—	1:1,83:0,43
5	60	13,80	—	—	1,088	2,922	0,4249	1:2,33:0,58



Versuch 1 Tabelle I. Seite 20

Einwage:	3,00 g CaO
Wasser:	300 ccm
Gaskonzentration:	8,09 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	420 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	20°
Barometerstand:	758,0 mm
Reaktionszeit:	55 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Es wird so lange SO_2 eingeleitet bis sich alles Calciumsulfit in Calciumbisulfit umgewandelt hat; also bis Auflösung eingetreten ist. Das war nach 55 Min. bei einer Gaskonzentration von 8,09 Vol.% SO_2 erreicht.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm. Dann geben:

50 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,87 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,07139 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,00224 g Ca. 30,55 ccm verbrauchen 50 ccm n/10 Jodlösung = 0,1420 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,002838 g SO_2.
25 ccm geben 0,4732 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1,00% und 8,09 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 15° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,585 g Calciumsulfat
2,734 g Calciumbisulfit
0,755 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2,68 : 0,32$.

Einwage:	4,00 g CaO
Wasser:	400 ccm
Gaskonzentration:	8,12 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	235 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	22°
Barometerstand:	760,0 mm
Reaktionszeit:	93 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	20°

Beschreibung des Vorganges: Einleitungsdauer wie bei Versuch 1. Erreicht bei 93 Min. und einer Gaskonzentration von 8,12 Vol.% SO_2 im Gasgemisch.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm.
Dann geben:

50 ccm für Calcium als Oxalat titriert 31,60 ccm. n/10 $KMnO_4$ = 0,07078 g Calcium. — 1ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,00224 g Ca.
30,65 ccm verbrauchen 50 ccm Jodlösung = 0,1420 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,002838 g SO_2.
25 ccm geben 0,47675 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1,00 % und 8,12 Vol % Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 20° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,635 g Calciumsulfat
2,628 g Calciumbisulfit
0,835 g freie schwefl. Säure.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2,7 : 0,35$.

Einwage:	3,00 g CaO
Wasser:	300 ccm
Gaskonzentration:	8,20 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	420 ccm pro Min. (t=O°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	20°
Barometerstand:	757,0 mm
Reaktionszeit:	53 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	25°

Beschreibung des Vorganges: Einleitungsdauer wie bei Versuch 1. Erreicht bei 53 Min. und einer Gaskonzentration von 8,20 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm. Dann geben:

50 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,85 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,07134 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,00224 g Ca. 30,55 ccm verbrauchen 50 ccm n/10 Jodlösung = 0,1420 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,002838 g SO_2.
25 ccm geben 0,4748 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 8,20 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 25° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,570 g Calciumsulfat
2,755 g Calciumbisulfit
0,758 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von Ca: $SO_2 : SO_3 = 1 : 2,6 : 0,31$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500ccm
Gaskonzentration:	8,50 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	15°
Barometerstand:	760,0 mm
Reaktionszeit:	100 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	28°

Beschreibung des Vorganges: Einleitungsdauer wie bei Versuch 1. Erreicht bei 100 Min. und einer Gaskonzentration von 8,50 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch.

Analyse:

250 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm. Dann geben:

50 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,77 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,07041 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca. 24,70 ccm verbrauchen 50 ccm n/10 Jodlösung = 0,1052 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,002104 g SO_2.
25 ccm geben 0,4472 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 8,50 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 28° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,692 g Calciumsulfat
2,525 g Calciumbisulfit
0,676 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2,6 : 0,39$.

Einwage:	5,00 ccm
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	12,80 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=O°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	10°
Barometerstand:	738,5 mm
Reaktionszeit:	160 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Einleitungsdauer wie bei Versuch 1. Erreicht bei 60 Min. und einer Gaskonzentration von 12,80 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm. Dann geben:

50 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,99 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,07090 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca. 33,97 ccm verbrauchen 50 ccm n/10 Jodlösung = 0,1391 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,002782 g SO_2.
25 ccm geben 0,4223 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 12,80 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 14° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

9,577 g Calciumsulfat
2,719 g Calciumbisulfit
0,415 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2,4 : 0,32$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	14,0 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=O°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	9°
Barometerstand:	737,5 mm
Reaktionszeit:	55 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Siehe Versuch 1. Erreicht bei 55 Min. und einer Gaskonzentration von 14,0 Vol.% SO_2 im Gasgemisch.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm. Dann geben:

50 ccm für Ca als Oxalat titriert 32,20 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,07135 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca. 35,45 ccm verbrauchen 50 ccm n/10 Jodlösung = 0,1391 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,002782 g SO_2.
25 ccm geben 0,4163 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 14,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 14° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,688 g Calciumsulfat
2,580 g Calciumbisulfit
0,420 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2,4 : 0,39.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	16,05 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t = 0°; p = 760 mm)
Lufttemperatur:	15°
Barometerstand:	754,0 mm
Reaktionszeit:	50 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Siehe Versuch 1. Erreicht bei 50 Min. und 16,05 Vol.% SO_2 im Gasgemisch.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm. Dann geben:

50 ccm für Calcium als Oxalat titriert 32,00 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,070905 g Ca. — 1 ccm n 10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca. 23,63 ccm verbrauchen 50 ccm n/10 Jodlösung = 0,1052 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,002104 g SO_2.
25 ccm geben 0,4437 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 16,05 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 11° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,446 g Calciumsulfat
2,916 g Calciumbisulfit
0,484 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2,4 : 0,30$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	16,75 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	22°
Barometerstand:	757,2 mm
Reaktionszeit:	49 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Siehe Versuch 1. Erreicht bei 49 Min. und 16,75 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm. Dann geben:

50 ccm für Calcium als Oxalat titriert 31,99 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,07090 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca. 22,35 ccm verbrauchen 50 ccm n/10 Jodlösung = 0,1052 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,002104 g SO_2.
25 ccm geben 0,4835 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzntration von 1% und 16,75 Vol.% SO_2 im Gasgemisch sind bei 14° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,640 g Calciumsulfat
2,627 g Calciumbisulfit
0,882 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2,8 : 0,36$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	17,20 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	20°
Barometerstand:	751,0 mm
Reaktionszeit:	46 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Siehe Versuch 1. Erreicht bei 46 Min. und 17,20 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm. Dann geben:

50 ccm für Calcium als Oxalat titriert 31,70 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,07024 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca. 24,475 ccm verbrauchen 50 ccm n/10 Jodlösung = 0,1052 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,002104 g SO_2.
25 ccm geben 0,4451 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 17,2 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 14° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,5561 g Calciumsulfat
2,7152 g Calciumbisulfit
0,5759 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2{,}52 : 0{,}30$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	14,0 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=O°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	19°
Barometerstand:	750,0 mm
Reaktionszeit:	5 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 5 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 14,0 Vol.% SO_2 im Gasgemisch gearbeitet. 100 ccm Reaktionsflüssigkeit unter Turbinieren abpipettiert und in 100 angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

100 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm, davon sind 100 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

25 ccm für Calcium als Oxalat titriert 32,00 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,0709 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca. 50 ccm verbrauchen 14,34 ccm n/10 Jodlösung = 0,04594 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
50 ccm geben 0,18685 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 14,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 14° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

1,0140 g Calciumhydroxyd
0,4310 g Calciumsulfit
0,0573 g Calciumsulfat.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 0{,}21 : 0{,}003$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	14,00 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	15°
Barometerstand:	755,5 mm
Reaktionszeit:	10 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 10 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 14,0 Vol.% SO_2 im Gasgemisch gearbeitet. 75 ccm Reaktionsflüssigkeit unter Turbinieren abpipettiert und in 150 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

75 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 250 ccm, davon sind 150 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

25 ccm für Calcium als Oxalat titriert 23,95 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,05307 g Ca. 1 ccm n 10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca. 50 ccm verbrauchen 21,96 ccm n/10 Jodlösung = 0,07035 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm geben 0,2748 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 14,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 14° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,7300 g Calciumhydroxyd
0,8800 g Calciumsulfit
0,0768 g Calciumsulfat.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 0{,}42 : 0{,}03$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,00 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=O°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	11°
Barometerstand:	756,5 mm
Reaktionszeit:	20 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13,5°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 20 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,60 Vol.% SO_2 im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 250 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 250 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

50 ccm für Calcium als Oxalat titriert 16,00 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,035456 g Calcium. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca.
100 ccm verbrauchen 25,50 ccm n/10 Jodlösung = 0,08169 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm geben 0,3128 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 13,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13,5° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,3188 g Calciumhydroxyd
1,5300 g Calciumsulfit
0,0904 g Calciumsulfat.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 0,75 : 0,04$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,60 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	11°
Barometerstand:	770,5 mm
Reaktionszeit:	25 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13,5°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 25 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 14,0 Vol.% SO_2 im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 300 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 300 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

50 ccm für Calcium als Oxalat titriert 16,02 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,03550 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002216 g Ca. 100 ccm verbrauchen 32,11 ccm n/10 Jodlösung = 0,1030 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm geben 0,3909 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 13,60 Vol.% SO_2 im Gasgemisch sind bei 13,5° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,0723 g Calciumhydroxyd
1,9300 g Calciumsulfit
0, 0924 g Calciumsulfat.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 0,95 : 0,04$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	14,00 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. ($t=0^0$; $p=760$ mm)
Lufttemperatur:	14^0
Barometerstand:	753,5 mm
Reaktionszeit:	30 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14^0

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 30 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,6 Vol.% SO_2 im Gasgemisch gearbeitet. 150 ccm Reaktionsflüssigkeit unter Turbinieren abpipetiert und in 300 ccm angesäuerte Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 300 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

50 ccm für Ca als Oxalat titriert 16,00 ccm n/10 $KMnO_4 = 0{,}03561$ g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung $= 0{,}0022255$ g Ca. 100 ccm verbrauchen 40,07 ccm n/10 Jodlösung $= 0{,}1284$ g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung $= 0{,}03203$ g SO_2.
100 ccm geben 0,4814 g $BaSO_4$.

Bei einer Calciumoxyd-Konzentration von 1% und 14,0 Vol.% SO_2 im Gasgemisch sind bei 14^0 im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

1,6925 g Calciumsulfit
0,0807 g Calciumsulfat
0,6253 g Calciumbisulfit.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 1{,}18 : 0{,}04$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	14,0 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	15°
Barometerstand:	753,0 mm
Reaktionszeit:	40 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 40 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 14,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 40 ccm der Reaktionsflüssigkeit unter Turbinieren abpipetiert und in 300 ccm angesäuerte n/10 Jödlösung gegeben.

Analyse:

40 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm davon sind 300 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

50 ccm für Ca als Oxalat titriert 12,76 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,02849 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002226 g Ca. 100 ccm verbrauchen 40,55 ccm n/10 Jodlösung = 0,1299 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,03203 g SO_2.
100 ccm geben 0,4883 g $BaSO_4$.

Bei einer CaO-Konzentration von 1% und 14,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 14° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

1,0344 g Calciumsulfit
0,1121 g Calciumsulfat
1,6756 g Calciumbisulfit.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 1{:}49 : 0{,}049$.

Einwage:	5,00 g CaO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,60 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	16°
Barometerstand:	765,0 mm
Reaktionszeit:	50 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	14°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 50 Min. lang bei 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und einer Gaskonzentration von 13,60 Vol.% SO_2 im Gasgemisch gearbeitet. in 400 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 400 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

50 ccm für Ca als Oxalat titriert 15,97 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,03554 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$ Lösung = 0,002226 g Ca. 100 ccm verbrauchen 58,20 ccm n/10 Jodlösung = 0,1865 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm geben 9,7595 g $BaSO_4$.

Bei einer CaO-Konzentration von 1% und 13,60 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 14° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,4712 g Calciumsulfat
2,8873 g Calciumbisulfit
0,0427 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2{,}03 : 0{,}24$.

Einwage:	8,924 g $CaCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	15,0 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	404 ccm pro Min. (t=O°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	16°
Barometerstand:	766,0 mm
Reaktionszeit:	10 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 10 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 15,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 200 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 200 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,45 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,06995 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002226 g Ca. 100 ccm verbrauchen 13,2 2ccm n/10 Jodlösung = 0,04235 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,03203 g SO_2.
100 ccm geben 0,1787 g $BaSO_4$.

Bei einer CaO-Konzentration von 1% und 15,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,979 g Calciumcarbonat
0,775 g Calciumsulfit
0,142 g Calciumsulfat.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 0{,}40 : 0{,}064$.

Einwage:	8,924 g $CaCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	14,7 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	404 ccm pro Min. ($t=0^0$; $p=760$ mm)
Lufttemperatur:	$16,5^0$
Barometerstand:	770,0 mm
Reaktionszeit:	20 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13^0

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 20 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 14,7 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 300 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 300 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,43 ccm n/10 $KMnO_4 = 0,06995$ g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung $= 0,002226$ g Ca. 100 ccm verbrauchen 28,018 ccm n/10 Jodlösung $= 0,08976$ g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung $= 0,03203$ g SO_2.
100 ccm geben 0,3888 g $BaSO_4$.

Bei einer CaO-Konzentration von 1% und 14,7 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13^0 im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,081 g Calciumcarbonat
1,683 g Calciumsulfit
0,360 g Calciumsulfat.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 0,94 : 0,17$.

Einwage:	8,924 g $CaCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,6 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	427 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	19°
Barometerstand:	763,0 mm
Reaktionszeit:	30 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 30 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,6 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 300 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 300 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,00 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,06906 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002226 g Ca. 100 ccm verbrauchen 42,88 ccm n/10 Jodlösung = 0,1374 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm geben 0,5516 g $BaSO_4$.

Bei einer CaO-Konzentration von 1% und 13,6 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

1,047 g Calciumsulfit
0,300 g Calciumsulfat
1,277 g Calciumbisulfit.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 1,42 : 0,15$.

Einwage:	8,924 g $CaCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,1 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	404 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	15,5°
Barometerstand:	766,0 mm
Reaktionszeit:	40 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 40 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,1 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 400 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 300 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,37 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,06989 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002226 g Ca. 100 ccm verbrauchen 43,46 ccm n/10 Jodlösung = 0,1392 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm geben 0,5673 g $BaSO_4$.

Bei einer CaO-Konzentration von 1% und 13,1 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,963 g Calciumsulfit
0,352 g Calciumsulfat
1,382 g Calciumbisulfit.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 1,46 : 0,17$.

Einwage:	8,924 g $CaCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	14,0 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO
Strömungsgeschwindigkeit:	404 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	21°
Barometerstand:	772,0 mm
Reaktionszeit:	45 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 45 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 14,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 300 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 400 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,37 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,06997 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002226 g Ca. 100 ccm verbrauchen 49,70 ccm n/10 Jodlösung = 0,1592 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 cm geben 0,6379 g $BaSO_4$.

Bei einer CaO-Konzentration von 1% und 14,0 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,611 g Calciumsulfit
0,339 g Calciumsulfat
1,997 g Calciumbisulfit.

Atomverhältnis von $Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 1,66 : 0,17$.

Einwage:	8,924 g $CaCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	15,4 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% CaO.
Strömungsgeschwindigkeit:	404 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	15°
Barometerstand:	768 mm
Reaktionszeit:	48 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 48 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 15,4 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 200 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 200 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm für Ca als Oxalat titriert 31,40 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,06997 g Ca. — 1 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung = 0,002226 g Ca. 100 ccm verbrauchen 51,20 ccm n/10 Jodlösung = 0,1640 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm geben 0,7150 g $BaSO_4$.

Bei einer CaO-Konzentration von 1% und 15,4 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,688 g 2 Calciumsulfat
2,510 g Calciumbisulfit
0,061 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von Ca : SO_2 : SO_3 = 1 : 2,06 : 0,41.

Einwage:	5,00 g MgO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,23 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	14°
Barometerstand:	760 mm
Reaktionszeit:	10 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 10 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,23 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 150 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 150 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm = 0,2748 g Magnesiumpyrophosphat.
100 ccm verbrauchen 16,55 cmm n/10 Jodlösung = 0,05302 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm = 0,2390 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO-Konzentration von 1% und 13,2 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,8419 g Magnesiumhydroxyd
0,8629 g Magnesiumsulfit
0,2365 g Magnesiumsulfat.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 0{,}36 : 0{,}09$.

Einwage:	5,00 g MgO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	12,60 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=O°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	13°
Barometerstand:	763 mm
Reaktionszeit:	20 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 20 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 12,6 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 200 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 200 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm = 0,2761 g Magnesiumpyrophosphat.
100 ccm verbrauchen 13,65 ccm n/10 Jodlösung = 0,04373 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm = 0,2564 g $BaSO_4$

Bei einer MgO-Konzentration von 1% und 12,60 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,8059 g Magnesiumhydroxyd
0,7116 g Magnesiumsulfit
0,5014 g Magnesiumsulfat.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 0{,}33 : 0{,}20$.

Einwage:	5,00 g MgO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	12,82 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	15°
Barometerstand:	764 mm
Reaktionszeit:	30 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 30 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 12,82 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 300 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 300 ccm n/10 Jodlösung.

Dann geben:

100 ccm = 0,2745 g Magnesiumpyrophosphat.
100 ccm verbrauchen 29,59 ccm n/10 Jodlösung = 0,09479 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm = 0,4770 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO-Konzentration von 1% und 12,82 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,2468 g Magnesiumhydroxyd
1,643 g Magnesiumsulfit
0,6801 g Magnesiumsulfat.

Atomverhältnis von $MgO : SO_2 : SO_3 = 1 : 0,78 : 0,30$.

Einwage:	5,00 g MgO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,25 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. ($t=0^0$; $p=760$ mm)
Lufttemperatur:	7^0
Barometerstand:	759,0 mm
Reaktionszeit:	40 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	$12{,}5^0$

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 10 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,25 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 40 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 300 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 300 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm = 0,2747 g Magnesiumpyrophosphat.
100 ccm verbrauchen 37,00 ccm n/10 Jodlösung = 0,1185 g SO_3.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm = 0,5268 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO-Konzentration von 1% und 13,25 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13^0 im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

1,674 g Magnesiumsulfit
0,6119 g Magnesiumsulfat
0,6571 g Magnesiumbisulfit.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 1{,}18 : 0{,}26$.

Einwage:	5,00 g MgO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,62 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	12°
Barometerstand:	759 mm
Reaktionszeit:	50 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 50 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,62 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und auf 500 ccm verdünnt, da Auflösung des Sulfitniederschlages eingetreten war.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm. Dann geben:

100 ccm = 0,2759 g Magnesiumpyrophosphat.
43,30 ccm verbrauchen 25 ccm n/10 Jodlösung = 0,08165 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,003266 g SO_2.
100 ccm = 0,8250 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO-Konzentration von 1% und 13,62 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,8628 g Magnesiumsulfit
0,7170 g Magnesiumsulfat
1,963 g Magnesiumbisulfit.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 1,56 : 0,32$.

Einwage:	5,00 g MgO
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,47 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. ($t=0^0$; $p=760$ mm)
Lufttemperatur:	10^0
Barometerstand:	767,5 mm
Reaktionszeit:	60 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13^0

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 60 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,47 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und auf 500 ccm verdünnt, da Auflösung des Sulfitniederschlages eingetreten war.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm. Dann geben:

100 ccm = 0,2745 g Magnesiumpyrophosphat.
39,40 ccm verbrauchen 25 ccm n/10 Jodlösung = 0,08165 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,003266 g SO_2.
100 ccm = 0,9685 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO-Konzentration von 1% und 13,47 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13^0 im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

1,078 g Magnesiumsulfat
2,891 g Magnesiumbisulfit
0,1075 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 2{,}08 : 0{,}59$.

Einwage:	10,456 g $MgCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,2 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. ($t=0^0$; $p=760$ mm)
Lufttemperatur:	24^0
Barometerstand:	770,0 mm
Reaktionszeit:	20 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13^0

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 20 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,2 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 130 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 130 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm für Mg als Magnesiumpyrophosphat gewogen = 0,2752 g.
100 ccm verbrauchen 18,61 ccm n/10 Jodlösung = 0,0596 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm geben 0,2705 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO Konzentration von 1% und 13,20 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13^0 im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

1,106 g Magnesiumcarbonat
0,9703 g Magnesiumsulfit
0,2755 g Magnesiumsulfat.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 0{,}41 : 0{,}10$.

Einwage:	10,456 g $MgCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,5 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=0°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	21°
Barometerstand:	761 mm
Reaktionszeit:	30 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13°

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 30 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,5 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 230 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 230 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm geben 0,2761 g Magnesiumpyrophosphat.
100 ccm verbrauchen 40,20 ccm n/10 Jodlösung = 0,1286 g SO_2.
1 ccm n/10 Jödlösung = 0,003203 g SO_2.
100 ccm geben 0,5541 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO-Konzentration von 1% und 13,5 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,0878 g Magnesiumcarbonat
2,098 g Magnesiumsulfit
0,4372 g Magnesiumsulfat.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 0,95 : 0,17$.

Einwage:	10,456 g $MgCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,06 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. ($t=0^0$; $p=760$ mm)
Lufttemperatur:	18^0
Barometerstand:	762,5 mm
Reaktionszeit:	40 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13^0

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 40 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,06 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und in 350 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung gegeben.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm, davon sind 350 ccm n/10 Jodlösung.
Dann geben:

100 ccm = 0,2759 g Magnesiumpyrophosphat.
100 ccm verbrauchten 56,28 ccm n/10 Jodlösung = 0,1803 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,0032 g SO_2.
100 ccm = 0,7368 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO-Konzentration von 1 % und 13,06 Vol. % Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13^0 im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

1,490 g Magnesiumsulfit
0,4167 g Magnesiumsulfat
1,311 g Magnesiumbisulfit.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 1,33 : 0,16$.

Einwage:	10,456 g $MgCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,58 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. ($t=0^0$; $p=760$ mm)
Lufttemperatur:	19^0
Barometerstand:	764,0 mm
Reaktionszeit:	50 Min.
Temperatur im Reaktionsgefäß:	13^0

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 50 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,58 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und auf 500 ccm verdünnt, da Auflösung des Sulfitniederschlages eingetreten war.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm. Dann geben:

100 ccm = 0,2751 g Magnesiumpyrophosphat.
38,32 ccm verbrauchen 25 ccm n/10 Jodlösung = 0,0778 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,003111 g SO_2.
100 ccm = 0,9096 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO-Konzentration von 1% und 13,58 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13^0 im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

0,3048 g Magnesiumsulfit
0,8934 g Magnesiumsulfat
2,667 g Magnesiumbisulfit.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 1,83 : 0,43$.

Einwage:	10,456 g $MgCO_3$
Wasser:	500 ccm
Gaskonzentration:	13,80 Vol.% SO_2
Konzentration der Lösung:	1% MgO
Strömungsgeschwindigkeit:	459 ccm pro Min. (t=O°; p=760 mm)
Lufttemperatur:	20°
Barometerstand:	763,5 mm
Temperatur:	13°
Reaktionszeit:	60 Min.

Beschreibung des Vorganges: Es wurde 60 Min. lang bei einer Gaskonzentration von 13,80 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch gearbeitet. 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden unter Turbinieren abpipettiert und auf 500 ccm verdünnt, da Auflösung des Sulfitniederschlages eingetreten war.

Analyse:

50 ccm der Reaktionsflüssigkeit werden verdünnt auf 500 ccm. Dann geben:

100 ccm = 0,2751 g Magnesiumpyrophosphat.
33,20 ccm verbrauchen 25 ccm n/10 Jodlösung = 0,0778 g SO_2.
1 ccm n/10 Jodlösung = 0,003111 g SO_2.
100 ccm = 1,0632 g $BaSO_4$.

Bei einer MgO-Konzentration von 1% und 13,8 Vol.% Schwefeldioxyd im Gasgemisch sind bei 13° im Reaktionsgefäß in 100 ccm Reaktionsflüssigkeit enthalten:

1,088 g Magnesiumsulfat
2,922 g Magnesiumbisulfit
0,4249 g freie schweflige Säure.

Atomverhältnis von $Mg : SO_2 : SO_3 = 1 : 2{,}33 : 0{,}58$.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Theoretischer Teil . . . . . 1—13

II. Experimenteller Teil 14

Beschreibung der Apparatur . . . . . 14—17

Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit 17

Versuchsdurchführung 18

1) Kontrolle des Gasgemisches 19

2) Analysemethode 19

3) Analysenberechnung 20

A. Versuche mit Calciumhydroxyd 20

B Versuche mit Calciumcarbonat 22

C. Versuche mit Magnesiumoxyd 23

D. Versuche mit Magnesiumcarbonat 25

Analysendaten zu Tabelle 1 Seite 20 21 . . . . . 26 34

Analysendaten zu Tabelle 2 Seite 22 . . . . . 35—41

Analysendaten zu Tabelle 3 Seite 23 . . . . . 42—47

Analysendaten zu Tabelle 4 Seite 25 . . . . . 48—53

Analysendaten zu Tabelle 5 Seite 25 . . . . . 54—58

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

Es sei mir gestattet,
meinem hochverehrten Lehrer, Herrn
Professor Dr. G. Jantsch, unter dessen Leitung
die Arbeit entstand, für die gütige Unterstützung
und den jederzeit gern erteilten Rat
meinen ehrerbietigsten Dank
auszusprechen

*

Lebenslauf

Am 30. Juni 1903 wurde ich, Hermann, August, Johann Stelljes, evangelischer Konfession, zu Essen, als Sohn des Werkleiters Johann Stelljes geboren. Von meinem 6. bis zum 18. Lebensjahr besuchte ich die städtische Oberrealschule zu Essen, die ich Ostern 1922 mit dem Reifezeugnis verließ. Dann widmete ich mich vom Wintersemester 1922 ab dem Studium der Chemie. Im Oktober 1924 bestand ich an der Universität Münster das 1. Verbandsexamen. Im November 1925 bestand ich an der Universität Bonn das 2. Verbandsexamen. Anschließend begann ich meine Dissertation, die ich Juli 1927 beendete. Am 21. Dezember 1927 bestand ich die mündliche Promotionsprüfung mit „gut".